

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-292927

(43)Date of publication of application : 20.10.2000

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
C08F 8/00
C08F212/14
C08K 5/00
C08L 25/18
C08L 61/14
G03F 7/38
H01L 21/027
// C08G 8/36

(21)Application number : 11-103712

(71)Applicant : HITACHI LTD
HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 12.04.1999

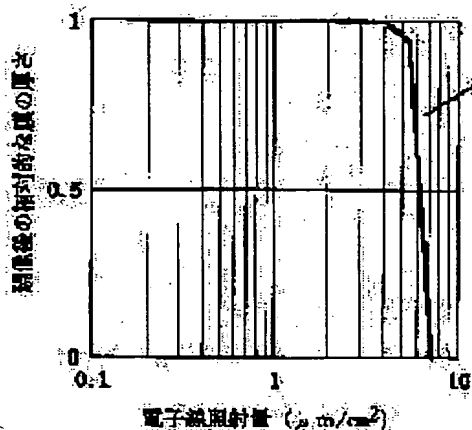
(72)Inventor : SAKAMIZU TOSHIO
ARAI TADASHI

(54) PATTERN FORMING MATERIAL AND PATTERN FORMING METHOD BY USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive pattern forming method superior in various characteristics, such as sensitivity and resolution and roughness of pattern edges, at the time of forming the pattern by development using an aqueous alkaline solution.

SOLUTION: This pattern forming material contains (a) a resin obtained by additionally reacting a binder resin having a carboxylic group and/or a phenolic hydroxyl group with a compound having at least 2 vinyl ether groups in a molecule in the presence of an acid catalyst, and (b) at least a compound to be induced to produce an acid by irradiation with radiation. The above binder resin has a weight average molecular weight (Mw) to a number average molecular weight (Mn) ratio (Mw/Mn) in the range of 1.0-2.0.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-292927

(P2000-292927A)

(43) 公開日 平成12年10月20日 (2000. 10. 20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	2 H 0 2 5
C 0 8 F 8/00		C 0 8 F 8/00	2 H 0 9 6
212/14		212/14	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 3 3
C 0 8 L 25/18		C 0 8 L 25/18	4 J 1 0 0
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-103712

(22) 出願日 平成11年4月12日 (1999. 4. 12)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 逆水 登志夫

東京都国分寺市東荏ケ窪一丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(74) 代理人 100075096

弁理士 作田 康夫

最終頁に続く

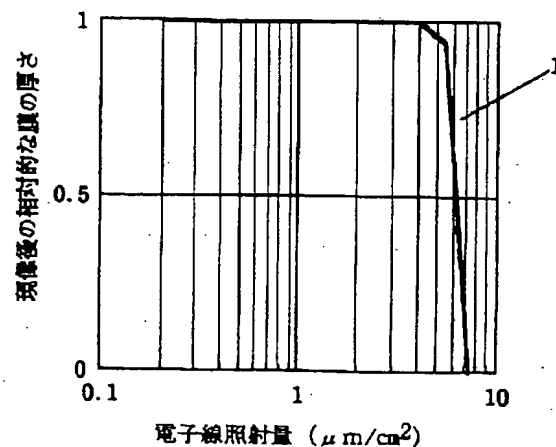
(54) 【発明の名称】 バタン形成材料およびそれを用いたバタン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 アルカリ水溶液を用いて現像するバタン形成において、感度、解像度、バタンエッジの凹凸等の諸性能に優れたポジ型バタン形成材料を提供する。

【解決手段】 (a) カルボキシル基および/またはフェノール性水酸基を含有するバインダ樹脂を1分子中に少なくとも2個以上のビニルエーテル基を含有する化合物と酸触媒付加反応させて得られる樹脂、(b) 放射線照射により酸を生じる化合物を少なくとも含むバタン形成材料を用いる。

図1



1...実施例1のバタン形成材料の感度特性

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a)カルボキシ基および／またはフェノール性水酸基を含有するバインダ樹脂を、1分子中に少なくとも2個以上のビニルエーテル基を含有する化合物と酸触媒付加反応させて得られる樹脂と、(b)放射線照射により酸を生じる化合物とを含むことを特徴とするボタン形成材料。

【請求項2】請求項1に記載のボタン形成材料において、上記成分(a)のバインダ樹脂の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が、1.0～2.0の範囲にあることを特徴とするボタン形成材料。

【請求項3】請求項1または2に記載のボタン形成材料において、上記成分(a)のバインダ樹脂が、ベンゼン環を3つ以上、水酸基を3つ以上有し、かつ1つのベンゼン環に有する水酸基が2つ以下であるポリヒドロキシ化合物であることを特徴とするボタン形成材料。

【請求項4】請求項1に記載のボタン形成材料において、上記成分(a)のビニルエーテル基を有する化合物が、少なくとも2個の水酸基を有する化合物の水酸基部分にビニルエーテル基が直接または連結基を介して結合している構造を有することを特徴とするボタン形成材料。

【請求項5】請求項1から4のいずれかに記載のボタン形成材料を、基板に塗布し塗膜を形成する工程、塗膜溶媒を取り除くための熱処理工程、放射線を用いて上記塗膜に所定のボタン潜像を形成する工程、酸触媒反応を促進する工程、アルカリ水溶液を現像液としてボタンを現出させる現像工程からなることを特徴とするボタン形成方法。

【請求項6】請求項5に記載のボタン形成方法において、放射線の線源として電子線またはX線を用いることを特徴とするボタン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体装置等の微細加工に用いられるボタン形成材料に係り、特にX線、電子線等の電離放射線のボタン露光によりボタン潜像形成部に酸を生成せしめ、この酸を触媒とする反応によって、照射部と未照射部のアルカリ水溶液に対する溶解性を変化させ、アルカリ水溶液を現像液とする現像工程によりボタンを現出させるボタン形成材料およびボタン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路については高集積化に伴う微細化が進み、使用されるレジストにも高い解像性や感度、良好なボタン形状が要求されるようになってきた。このようなレジストとして、露光により生成した酸の触媒作用により、現像液に対する溶解性を変化させる反応を起こす化学増幅系レジストが注目され、多数

の化学増幅系レジスト組成物が提案されている。ポジ型レジストとしては、米国特許第3779778号公報、特開昭59-45439号公報に記載の組成物が知られている。これらの従来例の記載によれば、溶解性を変化させる媒体として、たとえば、酸触媒により脱保護(分離)する保護基(アセタール、t-ブトキシカルボニル基等)を含む化合物または重合体が開示されている。このような媒体を含むレジストは、現像によって、露光部が溶け、未露光部が残り、ポジ型のボタンを現出させることができる。

【0003】この反応機構においては、酸前駆体から発生する酸の分子サイズおよび酸前駆体のアルカリ現像液に対する溶解阻害効果が感度、解像度を定める要素になっており、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等のアルキルスルホン酸を酸の種類に持つオニウム塩、アルキルスルホン酸とピロガロールとのエステル、N-ヒドロキシイミドのトリフルオロメタンスルホン酸等が広く用いられている。

【0004】最近では、半導体集積回路の最小寸法がクォーターミクロン以下となり、集積回路製造の歩留まりを向上させる上で、寸法精度の高いレジストボタンを得ることが重要な課題となっている。現在用いられている化学増幅系ポジ型レジストは、主にアルカリ可溶性高分子からなっている。これらの高分子は様々な分子量を有する分子によって構成されている。分子量の異なる高分子は、現像液に対する溶解性が異なるため、現像後のレジストボタンのエッジに凹凸(ラフネス)形状を生じさせ、これが寸法精度低下の原因になることがわかってきた。これを回避するボタン形成材料として特開平6-266099号公報に記載のように、アルカリ可溶性高分子の重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)、および分子量分散度(Mw/Mn)を制御する方法が知られている。これにより、レジストボタンのラフネスをある程度改善することができる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記従来技術の分子量特性を制御したアルカリ可溶性樹脂を含むレジストは、アルカリ可溶性の高い低分子量成分の含有量が著しく制限されるために、樹脂全体の溶解速度が低下し、その結果レジスト感度を著しく低下させるという重大な欠点がある。

【0006】本発明の目的は、従来技術の問題を解決し、高感度で高解像度のレジストボタンを形成できるボタン形成材料およびそのボタン形成方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討の結果、レジストボタンのラフネス制御とレジスト感度の向上の両方を満たす新しいボタン形成材料として、アルカリ可溶性のバインダ樹脂とある特定の構造を有する

ビニルエーテル基を含有する化合物とを酸触媒下で反応させ、バインダ樹脂のカルボキシル基またはフェノール性水酸基とビニルエーテル基との付加によって生じる架橋構造の樹脂に着目した。

【0008】この架橋構造の形成によって、バインダ樹脂は分子量が増加し、アルカリ水溶液に対する溶解性が低い樹脂に変性される。この樹脂を用いたレジストは、放射線照射で発生する酸の触媒反応によって架橋構造が切断されるため、元のバインダ樹脂を容易に現出させることが可能である。

【0009】したがって、本発明によれば、従来のレジストのマトリックス樹脂として使用できなかった、アルカリ可溶性に優れた低分子量の樹脂および単分散の樹脂をバインダ樹脂として使用できるため、露光部の溶解性の向上と共に露光部で現出する分子サイズの均一化が得られるという新規な機能を有するポジ型パターン形成材料となることを見出し、本発明の完成に至った。

【0010】すなわち、本発明は(a)カルボキシル基および/またはフェノール性水酸基を含有するバインダ樹脂を1分子中に少なくとも2個以上のビニルエーテル基を含有する化合物と酸触媒付加反応させて得られる樹脂、(b)放射線照射により酸を生じる化合物を少なくとも含むことを特徴とするパターン形成材料およびこの組成を用いたパターン形成方法により達成される。

【0011】本発明に用いられるカルボキシル基および/またはフェノール性水酸基を含有するバインダ樹脂としては、たとえばフェノール性水酸基を1個以上有するフェノール類にアルデヒド類を用いて重縮合させたノボラック樹脂が挙げられる。すなわち、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノールなどのフェノール性水酸基を1個以上有するフェノール類、レゾルシノール、カテコールなどのフェノール性水酸基を2個以上有するフェノール類、フロログルシン、ピロガロール、ヒドロキシヒドロキノン等のフェノール性水酸基を3個以上有するフェノール類が挙げられる。これらのフェノール類は、それぞれ1種類単独でまたは2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0012】さらに上記のノボラック樹脂は、分別沈殿処理、たとえば、樹脂を良溶媒、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等に溶解し、次いでヘキサン、クロロベンゼン、キシレン、トルエン、ジエチルエーテルなどの貧溶媒に注ぎ込むことによって、低分子量が除かれた樹脂を析出し、得られた析出物をさらに分別処理することにより、所望の分子量、重量平均分子量(Mw)に対する数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn、以下多分散度という)のものを得ることができる。

10

【0013】また、ビニルフェノール系重合体、ハロゲン化ビニルフェノール重合体、カルボキシル基含有重合体等のアルカリ可溶性樹脂も用いることができる。

【0014】上記ビニルフェノール系重合体としては、ビニルフェノールの単独重合体およびビニルフェノールと共重合可能な成分との共重合体が好適である。共重合可能な成分としては、たとえばアクリル酸誘導体、メタクリル酸誘導体、スチレン誘導体、無水マレイン酸、マレイン酸イミド誘導体、アクリロニトリルなどが挙げられる。

【0015】上記ハロゲン化ビニルフェノール重合体の例としては、4-ビニル-2-クロロフェノール、4-ビニル-2,6-ジクロロフェノール、4-ビニル-2-ブプロモフェノール、4-ビニル-2,6-ジブプロモフェノール等のビニルフェノール類を単独または2種類以上組み合わせた重合体が挙げられる。

【0016】上記カルボキシル基含有重合体としては、アクリル酸誘導体、メタクリル酸誘導体、クロトン酸、イタコン酸等のカルボキシル基含有単量体の単独重合体、2種類以上のカルボキシル基含有単量体による共重合体、または、カルボキシル基含有単量体と他の共重合可能な単量体との共重合体が好ましい。

【0017】上記の方法で得られたアルカリ可溶性バインダ樹脂は、重量平均分子量(Mw)が2000~20000、重量平均分子量(Mw)に対する数平均分子量(Mn)の比(多分散度)が、1.0~2.0の範囲、好ましくは、1.0~1.5の範囲がよい。重量平均分子量が2000未満では、現像特性、塗膜の均一性に難点があり、また、重量平均分子量が20000を超えると、解像性が著しく低下する。さらに、多分散度が2.0を超えると、ビニルエーテル基を含有する化合物による架橋化度にばらつきを生じ、本発明の効果が得られない。

【0018】本発明においてアルカリ可溶性のバインダ樹脂としては特定のポリヒドロキシ化合物を用いることができる。すなわち、ベンゼン環を3つ以上、水酸基を3つ以上有し、かつ1つのベンゼン環に有する水酸基が2つ以下の構造を有するものが好ましい。

【0019】上記構造の化合物として、たとえば、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、 α, α, α' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、2,6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル]-4-メチルフェノール、2,2'-メチレンビス[6-[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル]-4-メチルフェノール]、4-[ビス(4-ヒドロキシフェニル)メチル]-2-メトキシフェノール、4,4',4'',4'''-(1,2-エタンジイリデン)テトラキスフェノール、4,4',

4'', 4''' - (1, 2-エタンジイリデン) テトラキ
ス〔2-メチルフェノール〕、4, 6-ビス〔(4-ヒ
ドロキシフェニル)メチル〕-1, 3-ベンゼンジオー
ル、2, 6-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メチル-
4-メチルフェノール、4, 4', 4'', 4''' - (1,
4-フェニレンジメチリジン) テトラキスフェノール、
C-ウンデシルカリックス〔4〕レゾルシンアレーン、
メチルカリックス〔4〕レゾルシンアレーン、および上
記フェノール類にヒドロキシベンジル、ヒドロキシア
キルベンジル、ジヒドロキシベンジル、ハロゲン、アル
キル、シクロアルキル、アルコキシ、アシル、アシロキ
シ、ニトロ、ヒドロキシル、シアノ、ハロゲン化アシ
ル、カルボキシル、アルコール、ハロゲン化アルキル等
から選ばれる少なくとも1種類の置換基を有する化合物
が挙げられる。

【0020】本発明に用いられるビニルエーテル基を有
する化合物としては、1分子中に少なくとも2個以上の
ビニルエーテル基を含有する化合物が好ましい。たと
えば、レゾルシノール、カテコール、ヒドロキノンなど
のフェノール性水酸基を2個以上有するフェノール類、
フロログルシン、ピロガロール、ヒドロキシヒドロキノ
ン等のフェノール性水酸基を3個以上有するフェノール
類、ビスフェノール類、トリスフェノール類、三核体の
フェノール類、テトラキスフェノール類のヒドロキシル
基の水素原子の一部または全部をエチルビニルエーテル
基、メチルビニルエーテル基、ビニルエーテル基から選
ばれる少なくとも1種類で置換された化合物が好まし
い。

【0021】さらにシクロアルカン類、ビフェニル類、
ナフタレン類、およびアントラセン類でヒドロキシル基
またはグリコイル基を2個以上有する化合物のヒドロ
キシル基の水素原子の一部または全部をエチルビニルエ
ーテル基、メチルビニルエーテル基、ビニルエーテル基
から選ばれる少なくとも1種類で置換された化合物も用
いることができる。

【0022】本発明のビニルエーテル基を含有する化合
物の含有量は、アルカリ可溶性バインダ樹脂100重量
部に対して、10重量部以上～100重量部以下である
ことが望ましい。含有量がこの範囲にあると、放射線に
対して十分な感度、ラフネスを抑制した良好なパタン形
状を与えることができる。含有量が10重量部より少な
いと、本発明の効果が得られず、含有量が100重量部
より多いと、感度の低下につながり好ましくない。

【0023】本発明のレジスト組成物には、たとえば、
ストリーション(塗布ムラ)を防いだり、現像性をよく
したりするための界面活性剤、樹脂の溶解速度を調整
するためのビスフェノール類、トリスフェノールアルカ
ン類、三核体のフェノール類、テトラキスフェノール類
等の低分子フェノール化合物、酸触媒により脱保護(分
離)する保護基(アセタール基、ケタール基、(ト

キシカルボニル基等)を含む化合物または重合体、レジ
スト溶液の保存安定剤、酸触媒の非露光部への拡散を抑
制するための塩基性化合物、オニウムハライド等のイオ
ン解離性化合物、テトラエチレングリコール等の保湿剤
を必要に応じて配合することができる。

【0024】

【発明の実施の形態】次に、この発明の具体的な実施例
および比較例について説明する。なお、これらの実施例
は、本発明の範囲内の好適な特定の条件の下における単
なる例示にすぎず、本発明がこれらの実施例にのみ限定
されるものではない。

【0025】(ビニルエーテル合成例1) ビニルエー
テル基を含有する化合物の合成例を以下にあげる。ジメチ
ルスルホキシド50ml中にトリス(4-ヒドロキシフェ
ニル)メタン: 2.5gを溶解する。これに水素化ナト
リウム(50%固形油中)1.8gに10mlのヘキサン
を加えて分散媒を溶かし去ったものを注ぎ、25℃で1
時間攪拌しながら反応させた。さらに、この反応液に2
-クロロエチルビニルエーテル10gを滴下し、70℃
で12時間反応させた。反応混合液は水1000ml中に
滴下して、生成物を析出させる。生成物を含む水溶液を
分液ロートに移し、ジエチルエーテル200mlを加えて
抽出した。エーテル溶液は、2NのNaOH水溶液50
mlを加えて洗浄し、中性になるまで水洗する。水洗した
エーテル溶液は、減圧下濃縮して、生成物を得た。この
生成物は、赤外吸収スペクトルおよびNMRスペクトル
分析より、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンが
有する3つの水酸基の水素原子のすべてがエチルビニル
エーテル基で置換していることを確認した。

【0026】(ビニルエーテル合成例2) 上述のビニ
ルエーテル合成例1のトリス(4-ヒドロキシフェニル)
メタンの代わりにフロログルシンを用いて同様の結果を
得た。

【0027】(ビニルエーテル合成例3) 上述のビニ
ルエーテル合成例1のトリス(4-ヒドロキシフェニル)
メタンの代わりにビス(p-ヒドロキシフェニル)メタ
ンを用いて同様の結果を得た。

【0028】(ビニルエーテル合成例4) 上述のビニ
ルエーテル合成例1の2-クロロエチルビニルエーテルの
代わりにビニルクロライドを用いて同様の結果を得た。

【0029】(樹脂合成例1) アルカリ可溶性バインダ
樹脂とビニルエーテル基を含有する化合物とを酸触媒付
加反応させて得られる樹脂の合成例を以下にあげる。

【0030】 α , α , α' -トリス(4-ヒドロキシフ
ェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼンの4
-ヒドロキシベンジル基ヘキサ置換体(4-ヒドロキシ
ベンジル基の4-ヒドロキシフェニル基に置換する位置
は2および6位)(分子量: 1060)(水酸化テトラ
メチルアンモニウムの2.38重量%水溶液に対する溶
解速度: 3 μ m/秒): 2.0gとビニルエーテル合成

例 1 の化合物：1.0 g を 1,4-ジオキサン 50 ml に溶解する。これに、ピリジニウム p-トルエンスルホネート：0.01 g を加え、25℃で 6 時間反応させた。その後反応液は、減圧下濃縮して、白色固体を得た。この固体を酢酸エチルに溶解し、分液ロートに移して、2 N の NaOH 50 ml を加えて洗浄し、中性になるまで水洗する。水洗した酢酸エチル溶液は、減圧下濃縮し、ヘキサン中に固体を析出させる。濾過後、真空乾燥して生成物を得た。

【0031】この生成物は、GPC（示差屈折率検出器使用）により、重量平均分子量（Mw）：5100、多分散度：2.5 の樹脂であることを確認した。また、水酸化テトラメチルアンモニウム 2.38 重量% 水溶液に対する樹脂の溶解速度は、0.1 nm/秒と小さいことが分かった。

【0032】（樹脂合成例 2）上述の樹脂合成例 1 のビニルエーテル化合物（ビニルエーテル合成例 1）：1.0 g の代わりに同ビニルエーテル化合物：0.6 g を用いて同様の結果を得た。

【0033】（樹脂合成例 3）上述の樹脂合成例 1 のビニルエーテル化合物の代わりに 1,4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテルを用いて同様の結果を得た。

【0034】（樹脂合成例 4）上述の樹脂合成例 1 のビニルエーテル化合物の代わりにビニルエーテル合成例 2 のビニルエーテル化合物を用いて同様の結果を得た。

【0035】（樹脂合成例 5）上述の樹脂合成例 1 のビニルエーテル化合物の代わりにビニルエーテル合成例 3 のビニルエーテル化合物を用いて同様の結果を得た。

【0036】（樹脂合成例 6）上述の樹脂合成例 1 の α, α, α' -トリス（4-ヒドロキシフェニル）-1-エチル-4-イソプロピルベンゼンの 4-ヒドロキシベンジル基ヘキサ置換体の代わりにポリ（メタクリル酸）（Mw：7000、多分散度：1.07）を用いて同様の結果を得た。

【0037】（樹脂合成例 7）上述の樹脂合成例 1 の α, α, α' -トリス（4-ヒドロキシフェニル）-1-エチル-4-イソプロピルベンゼンの 4-ヒドロキシベンジル基ヘキサ置換体の代わりにメチルカリックス〔4〕レゾルシンアレーンを用いて同様の結果を得た。

【0038】（実施例 1）樹脂合成例 1 の樹脂：100 重量部、酸前駆体として、ピロガロールとエタンスルホン酸の三置換体エステル：4 重量部を 2-ヘプタノンに溶解して、固形分濃度 15 重量% の溶液を調合した。この溶液を孔径 0.2 μ m のテフロンメンブレンフィルタを用いて濾過し、レジスト溶液を得た。

【0039】シリコンウェハ上に上述のレジスト液を滴下し、回転塗布後 100℃、5 分間熱処理して 0.35 μ m の厚さのレジスト膜を得た。この基板に電子線描画装置（電子線の加速電圧は 30 kV）で、照射量を段階

的に変化させて電子線照射後、100℃、2 分間熱処理してレジスト膜の潜像部分のアルカリ水溶液に対する溶解性を増加させる反応を促進した。

【0040】上述の熱処理後、水酸化テトラメチルアンモニウム 2.38 重量% を含む水溶液を現像液に用いて 30 秒間浸漬し、照射部の残留膜厚を測定した。この残留膜厚と電子線照射量の関係から電子線感度特性を求めた。本発明の感度曲線は、7.0 μ C/cm² の高感度で膜減りもなく、高コントラストを得た（図 1）。

【0041】本発明のレジスト溶液を塗布した基板に電子線描画装置（電子線の加速電圧は 50 kV）を用いて、11:0 μ C/cm² の照射量で 0.2 μ m のラインアンドスペースパターンを描画した。100℃、2 分間熱処理して潜像部分のアルカリ水溶液に対する溶解性を増加させる反応を促進した。上述の熱処理の後、水酸化テトラメチルアンモニウム 2.38 重量% を含む水溶液を現像液に用いて 50 秒間浸漬し、レジストパターンを得た。本発明のレジストパターンは断面形状が矩形で、パターンエッジの凹凸が 10 nm 以下と小さいことが分かった。

【0042】（実施例 2）樹脂合成例 1 の樹脂の代わりに樹脂合成例 3 を用いた以外は、実施例 1 の方法に従った。本実施例においても、上記実施例 1 と同様の結果を得た。

【0043】（実施例 3）樹脂合成例 1 の樹脂の代わりに樹脂合成例 4 を用いた以外は、実施例 1 の方法に従った。本実施例においても、上記実施例 1 と同様の結果を得た。

【0044】（実施例 4）樹脂合成例 1 の樹脂の代わりに樹脂合成例 5 を用いた以外は、実施例 1 の方法に従った。本実施例においても、上記実施例 1 と同様の結果を得た。

【0045】（実施例 5）樹脂合成例 1 の樹脂の代わりに樹脂合成例 6 を用いた以外は、実施例 1 の方法に従った。本実施例においても、上記実施例 1 と同様の結果を得た。

【0046】（実施例 6）樹脂合成例 1 の樹脂の代わりに樹脂合成例 7 を用いた以外は、実施例 1 の方法に従った。本実施例においても、上記実施例 1 と同様の結果を得た。

【0047】（比較例 1）：従来例

実施例 1 において合成例 5 の樹脂：100 重量部の代わりに、m、p-クレゾールノボラック樹脂（Mw：7700、多分散度：4.9）（水酸化テトラメチルアンモニウム 2.38 重量% 水溶液に対する溶解速度：22 nm/秒）：85 重量部、エトキシエチル基を酸分解性基に持つポリ（p-ビニルフェノール）（エトキシエチル基の導入率 80%）：15 重量部を用いた以外は、実施例 1 の方法に従って行った。その結果、上記レジストは、3.0 μ C/cm² の電子線感度を示したが、電子線描画装置によって形成した 0.2 μ m パターンの凹凸が 2

0nm以上と大きいことが分かった。

【0048】(実施例7) 電子線描画技術(電子線の加速電圧は50kV)を用いてフォトマスクを加工するプロセスに、実施例1のレジスト組成物を適用した実施例を以下に示す。

【0049】まず、石英基板上にクロム膜と酸化クロム膜の2層構造の遮光膜を付けたフォトマスク用ブランクス(HOYA(株)製)に上述のレジストを滴下、回転塗布後100℃、7分間熱処理して、0.3μmの厚さのレジスト膜を得た。この基板に電子線描画装置(電子線の加速電圧は50kV)を用いて、0.25μmのラインアンドスペースパターンを11.0μC/cm²の照射量で描画した後、100℃、5分間熱処理して潜像部分のアルカリ水溶液に対する溶解性を増加させる反応を促進した。

【0050】上記の熱処理の後、水酸化テトラメチルアンモニウム2.38重量%を含む水溶液を現像液に用いて50秒間浸漬し、レジストパターンを得た。本発明のレジストパターンは、断面形状が矩形で、設計寸法通りの0.5μmの線幅であった。次に現像パターンをマスクとして、CH₂Cl₂とO₂の混合ガスで反応性イオンエッチングにより、クロム2層膜のドライエッチングを行った。酢酸メチルセロソルブでレジストを除去し、電子顕

微鏡でクロム膜のエッチング形状を確認したところ、垂直な断面形状のパターンが確認された。

【0051】上記実施例では、潜像形成に電子線を用いた例を示したが、酸前駆体は電子線以外の活性放射線の照射によっても電子線照射と同様に酸を生成するため、本発明において電子線以外にX線などの活性放射線を用いて潜像形成を行っても、上記実施例と同様の結果を得ることができた。

【0052】

10 【発明の効果】本発明によれば、紫外線、遠紫外線、電子線、X線、その他の活性放射線に対して高感度で高解像度に優れたレジストパターンを形成でき、しかもアルカリ水溶液現像可能であるためIC、LSIなどの半導体デバイス製造において、超微細加工用レジストとして好適に用いられる。さらに、本発明のパターン形成方法によれば、集積回路製作時のスループットおよび歩留まりが向上する。

【図面の簡単な説明】

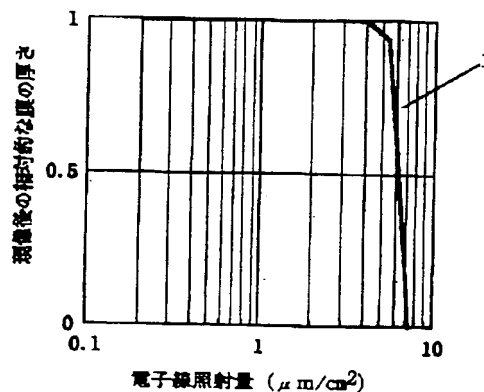
20 【図1】本発明の実施例1におけるレジストの電子線感度特性を示すグラフ。

【符号の説明】

1…実施例1のパターン形成材料の感度特性曲線。

【図1】

図1



1…実施例1のパターン形成材料の感度特性

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C08L 61/14

G03F 7/38

H01L 21/027

識別記号

511

FI

C08L 61/14

G03F 7/38

C08G 8/36

テームド(参考)

5F046

511

(7)

特開2000-292927

// C08C 8/36

H01L 21/30

S02R

569A

(72)発明者 新井 唯

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地
株式会社日立製作所中央研究所内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA04 AB16
AB17 AC01 AC05 AC06 AD03
BE10 BJ10 CB20 CB21 CB29
CB41 CB43 CB55 CB56 FA01
FA12 FA17
2H096 AA25 AA27 BA11 DA01 EA06
EA07 FA01 GA08
4J002 BC121 BG011 CC041 CC051
CC061 EV236 EV246 FD206
GP03
4J033 CA01 CA12 CA13 CA42 HA12
HB10
4J100 AB02Q AB07P AJ01R AJ02Q
AJ02R AJ02S AJ08R AJ09Q
AM02Q AM43Q BA02S BA03P
BA15S BB01P BB03P BC04H
BC43H BC43S CA01 CA04
CA31 DA04 HA11 HA19 HA61
JA38
5F046 BA07 JA04 LA12 LA18

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第6部門第2区分
 【発行日】平成16年10月7日(2004.10.7)

【公開番号】特開2000-292927(P2000-292927A)
 【公開日】平成12年10月20日(2000.10.20)
 【出願番号】特願平11-103712
 【国際特許分類第7版】

G 0 3 F 7/039
 C 0 8 F 8/00
 C 0 8 F 212/14
 C 0 8 K 5/00
 C 0 8 L 25/18
 C 0 8 L 61/14
 G 0 3 F 7/38
 H 0 1 L 21/027
 // C 0 8 G 8/36

【F I】

G 0 3 F 7/039 6 0 1
 C 0 8 F 8/00
 C 0 8 F 212/14
 C 0 8 K 5/00
 C 0 8 L 25/18
 C 0 8 L 61/14
 G 0 3 F 7/38 5 1 1
 H 0 1 L 21/30 5 0 2 R
 H 0 1 L 21/30 5 6 9 A
 C 0 8 G 8/36

【手続補正書】

【提出日】平成15年9月25日(2003.9.25)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の名称】パタン形成方法

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) カルボキシ基および／またはフェノール性水酸基を含有するバインダ樹脂を、1分子中に少なくとも2個以上のビニルエーテル基を含有する化合物と酸触媒付加反応させて得られる樹脂と、(b) 放射線照射により酸を生じる化合物とを含むレジスト液を基板に塗布し、塗膜を形成する工程と、
放射線を用いて前記塗膜に所定のパタン潜像を形成する工程と、
アルカリ水溶液を現像液としてパタンを現出させる現像工程とを有することを特徴とする

法。

載のパタン形成方法において、上記成分(a)のバインダ樹脂の重量平均分子と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が、1.0～2.0の範囲に徴とするパタン形成方法。

は2に記載のパタン形成方法において、上記成分(a)のバインダ樹脂が、3つ以上、水酸基を3つ以上有し、かつ1つのベンゼン環に有する水酸基が有するポリヒドロキシ化合物であることを特徴とするパタン形成方法。

載のパタン形成方法において、上記成分(a)のビニルエーテル基を有するなくとも2個の水酸基を有する化合物の水酸基部分にビニルエーテル基が直基を介して結合している構造を有することを特徴とするパタン形成方法。

性バインダ樹脂に含まれるカルボキシル基またはフェノール性水酸基と、ビとの付加により生じる架橋構造の樹脂を含む化学増幅系レジスト液を準備す

液を基板上に塗布する工程と、その後、

射線を照射、アルカリ水溶液で現像することにより所望のレジストパタンを徴とするパタン形成方法。

のパタン形成方法において、前記アルカリ可溶性バインダ樹脂は、重量平均)が2000～20000の範囲であることを特徴とするパタン形成方法。

のパタン形成方法において、前記アルカリ可溶性バインダ樹脂は、前記重量対する数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が1.0～2.0の範囲で徴とするパタン形成方法。

】
類名】明細書
目名】0001
変更

】

る技術分野】

体装置等の微細加工に用いられるパタン形成方法に係り、特にX線、電子線のパタン露光によりパタン潜像形成部に酸を生成せしめ、この酸を触媒として、照射部と未照射部のアルカリ水溶液に対する溶解性を変化させ、アル現像液とする現像工程によりパタンを現出させるパタン形成方法に関する。

】
類名】明細書
目名】0006
変更

】

は、高感度で高解像度のレジストパタンを形成できるパタン形成方法を提供する。

】
類名】明細書
目名】0052
変更

【補正の内容】

【 0 0 5 2 】

【発明の効果】

本発明によれば、紫外線、遠紫外線、電子線、X線、その他の活性放射線に対して高感度で高解像度に優れたレジストパターンを形成できる。